

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-344764
(P2000-344764A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページコード (参考)
C 0 7 D 321/00		C 0 7 D 321/00	4 C 0 2 2
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-150264	(71) 出願人	391012327 東京大学長 東京都文京区本郷7丁目3番1号
(22) 出願日	平成11年5月28日 (1999.5.28)	(72) 発明者	西條 和彦 東京都文京区向丘1-20-6 ファミール 本郷303
特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月15日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第76春季年会 1999年講演予稿集▲ I I ▼」に発表		(72) 発明者	金原 敦 東京都北区中里1-9-2 カーザ北橋 102
		(74) 代理人	100059258 弁理士 杉村 曉秀 (外2名)
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 C60フラレン分子誘導体、C60フラレン分子誘導体の合成方法

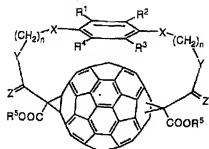
(57) 【要約】

【課題】 電子デバイス、光学デバイス、導電素子等に
使用可能な、新規化合物を開発する。【解決手段】 本発明により、C₆₀フラレン分子を電
子受容体、ビスマロン酸エステルベンゼン環に種々の
電子供与基を導入した分子を電子供与体とする、新規の
対面型ドナー・アクセプター化合物が提供された。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

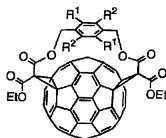
【化1】



(nは0ないし5であり、X及びYはメチレン、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換メチレン、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換メチレン、無置換又は置換アリール基一置換メチレン、無置換又は置換アリール基二置換メチレン、エーテル酸素、チオエーテル硫黄、アミノ窒素、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基置換アミノ窒素、若しくは無置換又は置換アリール基置換アミノ基であり、Zはカルボニル酸素又はチオカルボニル硫黄であり、R¹、R²は水素、水酸基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換アミノ基、無置換又は置換アリール基一置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基二置換アミノ基であり、R³、R⁴は、水酸基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換アミノ基、無置換又は置換アリール基一置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基二置換アミノ基であり、R⁵は炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、無置換又は置換アリール基若しくはシリル基である)のC₆₀フラーレン分子誘導体。

【請求項2】

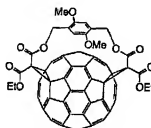
【化2】



(R¹、R²のうち、少なくとも1つは電子供与基である)のC₆₀フラーレン分子誘導体。

【請求項3】

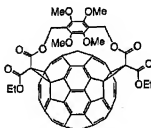
【化3】



のC₆₀フラーレン分子誘導体。

【請求項4】

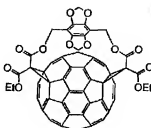
【化4】



のC₆₀フラーレン分子誘導体。

【請求項5】

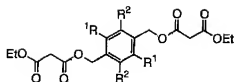
【化5】



のC₆₀フラーレン分子誘導体。

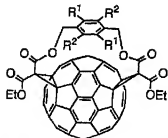
【請求項6】

【化6】



(R^1 は水素、水酸基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、無置換又は置換アリール基—置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基—置換アミノ基であり、 R^2 は、水酸基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基—置換アミノ基)に示すビスマロン酸エステル誘導体と、 C_{60} フラーレン分子とを、 I_2 と1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンの存在下で反応させる事により

【化7】



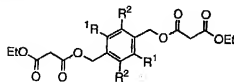
(R^1 は水素、水酸基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、無置換又は置換アリール基—置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基—置換アミノ基であり、 R^2 は、水酸基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基—置換アミノ基)に示すビスマロン酸エステル誘導体と、 C_{60} フラーレン分子とを、 I_2 と1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンの存在下で反応させる事により

【化8】

置換アミノ基、無置換又は置換アリール基—置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基—置換アミノ基)に示す C_{60} フラーレン分子誘導体を得る過程より成る、 C_{60} フラーレン分子誘導体の合成方法。

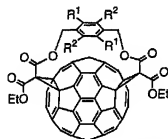
【請求項7】

【化8】



(R^1 、 R^2 のうち、少なくとも1つは電子供与基である)に示すビスマロン酸エステル誘導体と、 C_{60} フラーレン分子とを、 I_2 と1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンの存在下で反応させる事により

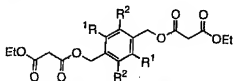
【化9】



(R^1 、 R^2 のうち、少なくとも1つは電子供与基である)に示す C_{60} フラーレン分子誘導体を得る過程より成る、 C_{60} フラーレン分子誘導体の合成方法。

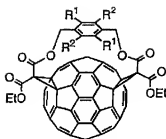
【請求項8】

【化10】



(R^1 はメトキシ基であり R^2 は水素、又は R^1 はメトキシ基であり R^2 はメトキシ基、又は R^1 — R^2 はビスメチレンジオキシ基で架橋されている)に示すビスマロン酸エステル誘導体と、 C_{60} フラーレン分子とを、 I_2 と1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンの存在下で反応させる事により

【化11】



(R¹ はメトキシ基であり R² は水素、又は R¹ はメトキシ基であり R² はメトキシ基、又は R¹ - R² はビスメチレンジオキシ基で架橋されている) に示す C₆₀ フラーレン分子誘導体を得る過程より成る、C₆₀ フラーレン分子誘導体の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、C₆₀ フラーレン分子を電子受容体、ビスマロン酸エステルベンゼン環に種々の電子供与基を導入した分子を電子供与体とする、対面型ドナー・アクセプター化合物より成る、新規の機能性有機化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】C₆₀ フラーレン分子は高い求電子性を有するため、C₆₀ フラーレン分子を電子受容体とするドナー・アクセプター化合物としては、これまで C₆₀ フラーレン分子と電子供与体を一点で連結した直線型化合物が知られており、それらの電子的あるいは光学的性質や機能が知られている。しかしながら、それらを材料として利用する場合、C₆₀ フラーレン分子の特異的な形状のために分子間のスタックが不十分であり、集合体としての十分な性質、機能は発現しなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記直線型 C₆₀ フラーレン化合物の欠点を解決する、新規のドナー・アクセプター化合物を提供し、よって電子デバイス、光学デバイス、導電素子等の素材としての使用に資する新規化合物、即ち対面型ドナー・アクセプター化合物を提供する事にある。

【0004】

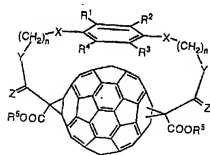
【課題を解決するための手段】従来の、1点で連結した直線型 C₆₀ フラーレン分子の問題点を解決するために、電子受容体(アクセプター)である C₆₀ フラーレン分子と、電子供与体(ドナー)である芳香族化合物を2点で連結した二付加体、発明者らは注目した。両者を対面固定することによって、上述した欠点が克服され、電子授受の効率が向上する事が期待される。ドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用は、フラーレンの対面型配

置においてしばしば観察される。対面型ドナー・アクセプター C₆₀ 化合物においては、ドナーとアクセプターが2点で固定されているため、C₆₀ フラーレン分子部位の運動が抑制され、強力な分子間スタックによって分子結晶となる。対面型ドナー・アクセプター系 C₆₀ フラーレン化合物は、二官能性化合物であるので、各種高分子の合成材料となり、C₆₀ フラーレン分子を高分子主鎖に含む主鎖・側鎖併用型ドナー・アクセプター高分子を構築できる。これらの有機材料は、新規な電子材料、光学材料としての応用が期待できる(図1)。

【0005】ところで、C₆₀ フラーレン分子と、テター(つなぎ)としてのビスマロン酸エステルとを、I₂ と1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)の存在下で反応させる事により、C₆₀ フラーレン分子と芳香族化合物を2点で連結した二付加体を合成する手法が報告された(Nierengarten, et al. Angew. Chem. Int. E. D. Engl., 1996, 35, 2101; F. Diederich et al. Helvetica Chimica Acta., 1997, 80, 2238)。発明者らはその手法に注目し、テターであるビスマロン酸エステルのベンゼン環に種々の電子供与基を導入する事により、より良いドナー・アクセプター相互作用を得る事を試みた。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の対面型ドナー・アクセプター C₆₀ フラーレン化合物は、ビスマロン酸エステルのベンゼン環に種々の電子供与基を導入しする事により、電子を豊富にしたテターである電子供与体と、電子受容体である C₆₀ フラーレン分子とを二カ所で結合させた【化12】



で示される化合物である。

【0007】電子供与体であるビスマロン酸エステルのベンゼン環は、少なくとも二カ所が種々の電子供与基で置換されている必要がある。即ち、化学式12において示される、R¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも二つは、水酸基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリアルコキシ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置

換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ基、無置換又は置換アリール基—置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基—置換アミノ基等で置換されている必要がある。これらの分子でベンゼン環が置換される事により電子供与体の電子が豊富となり、電子授受の効率が向上する。

【0008】更に、 C_{60} フラーレン分子とテター分子は、二カ所で結合している必要がある。上記の化学式12においてX及びYは、X及びYはメチレン、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換メチレン、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換メチレン、無置換又は置換アリール基—置換メチレン、エーテル酸素、チオエーテル硫黄、アミノ窒素、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基—置換アミノ窒素、若しくは無置換又は置換アリール基—置換アミノ基等である。

【0009】また、上記の化学式12のX及びYの間には、nが0ないし5のアルキレン鎖を含む事が可能である。Zはカルボニル酸素又はチオカルボニル硫黄等であり、 R^1 は炭素数1ないし5の直鎖又は分子鎖のアルキル基、無置換又は置換アリール基若しくはシリル基等である。又、 C_{60} フラーレン分子に結合した2つの置換メタノ基の位置は、シス—3、シス—2、シス—1、エカトリアル、トランス—4、トランス—3、トランス—2、トランス—1である。置換基の位置を、図2に示す。

【0010】また、上記化合物を合成する方法も、本発明の範囲内である。ビスマロン酸エステル誘導体と C_{60} フラーレン分子とを、トルエン等の有機溶媒中、 I_2 とDBUの存在下において室温で反応させる事により、本発明の化合物を合成する事ができる。

【0011】

【実施例】ビスマロン酸エステルの誘導体と C_{60} フラーレン分子とを、トルエン中で I_2 とDBUの存在下において反応させる事(F. Diederich et al., Helvetica Chimica Acta, 1997, 80, 2238参照)により、トランス—4付加体を得た。尚、反応は室温で1晩反応させる事により行った。本反応を図3に示す。

(1) 親化合物である、無置換体

(2) メトキシ基二置換体 (R^1 がメトキシ基、 R^2 が水素である)

(3) メトキシ基四置換体 (R^1 がメトキシ基、 R^2 がメトキシ基である)

(4) ビスマチレンジオキシ基二置換体である、(R^1 — R^2 がビスマチレンジオキシ基で架橋されている)

【0012】本反応において、(1)の親化合物である無置換体の収率が33%であるにもかかわらず、(2)のメトキシ基二置換体の収率は71%、(3)のメトキシ基四置換体の収率は43%、(4)のビスマチレンジオキシ基二置換体の収率は35%であった。これらの結果は、(1)の親化合物に対して、特に(2)のメトキシ基二置換体において、生成物の収率及び選択性が向上している事を示している。

【0013】生成物の物性について、UV/VISスペクトルにより測定し、検討した。その結果、470nm付近の吸収は、溶媒の極性の上昇と共に、(2)のメトキシ基二置換体では1nm、(3)のメトキシ基四置換体では7nm、短波長側にシフトした(図4)。蛍光スペクトルを測定(励起波長: 415nm)したところ、(2)、(3)、(4)において720nm付近の蛍光が低下した(図5)、また、生成物のCVスペクトルを測定すると、第一還元酸化電位は(1)と比較して、(2)では0.08V、(3)では0.16V低下した。これらの結果から、電子供与体である電子豊富な芳香環と、求電子的な性質を有するアクセプターである C_{60} フラーレン分子との間で、効果的な電荷移動相互作用が存在している事が示された。

【0014】

【発明の効果】本発明により、 C_{60} フラーレン分子を電子受容体、ビスマロン酸エステルのベンゼン環に種々の電子供与基を導入した分子を電子供与体とする、新規の対面型ドナー—アクセプター化合物が提供された。当該化合物はその電荷移動相互作用により、電子デバイス、光学デバイス、導電素子等に使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、 C_{60} フラーレン分子とドナー分子との電子的相互作用を示した図である。

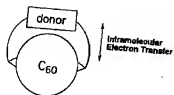
【図2】 図2は、 C_{60} フラーレン分子における、置換基の位置を示した図である。

【図3】 図3は、ビスマロン酸エステル誘導体と C_{60} フラーレン分子との反応による対面型ドナー—アクセプター化合物の生成及び生成物の収率を示した図である。

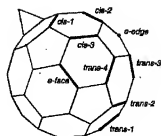
【図4】 図4は、生成物のUV/VISスペクトルを測定した結果である。

【図5】 図5は、生成物の蛍光スペクトルを415nmの励起波長において測定した結果である。

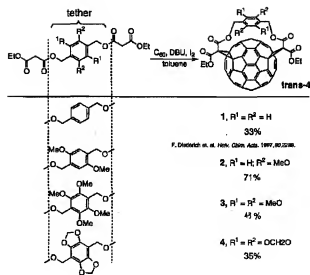
【図1】



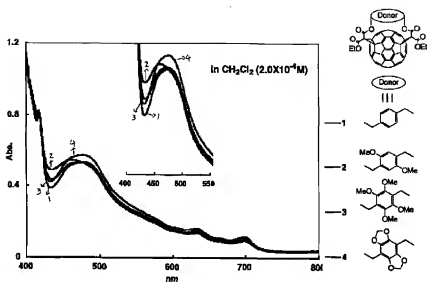
【図2】



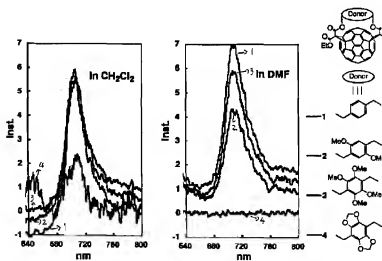
【図3】



【図4】



【図5】



(Excitation Wavelength, 415nm; Pathlength, 1cm)

フロントページの続き

(72)発明者 鄭 健禹

東京都調布市入間町1-43-1 清水荘
205

(72)発明者 野口 秀一

東京都足立区北加平町10-14 サブウェイ
北綾瀬B107

(72)発明者 宮内 健常

千葉県流山市平和台2-4-4

Fターム(参考) 4C022 WA01

正本

檔 號
發文人員

經濟部智慧財產局 審查意見通知函

機關地址：台北市辛亥路2段185

號3樓

聯絡人：林春佳

聯絡電話：(02)23766039

傳 真：(02)23779875

104 雙掛號
臺北市中山區南京東路2段125號7樓

受文者：東京應化工業股份有限公司
(代理人：林志剛 先生)

裝

發文日期：中華民國97年2月22日

發文文號：(97)智專二(六)01088字第

09720102120號

0972010212001*

述 別：

密等及解密條件或保密期限：

附 件：如文

智財局 發行日	2008年2月22日
當 所 受領日	2008年2月26日

訂

主旨：第094104535號專利申請案經審查後認有如說明一所述情事，
台端（貴公司）請於文到次日起90日內提出申復說明（一
式2份）或修正至局。逾期未復者，本局將依現有資料續行
審查，請 查照。

說明：

一、本案經審查認為：

煉

- (一) 本案依申請時所提資料內容審查，申請專利範圍計
11項，其中第1、11項為獨立項，其餘為附屬項。
- (二) 申請專利範圍第1、2、11項，不符專利法22條第1項
規定；第2—10項，不符專利法22條第4項規定
 - 1、申請專利範圍第1項，US6117617（引證1；參摘要、
化學式3A）揭示第1項之技術，不具新穎性。
 - 2、申請專利範圍第2項，為第1項附屬項，引證1揭示第
2項之技術，不具新穎性。
 - 3、申請專利範圍第3、4項，JP2000344764（引證2；參
請求項2—7）揭示第3、4項之富勒烯，惟引證2之用

途與第3、4項不同，惟所屬技術領域中具通常知識者因引證1之揭示，自能依實際需要而將引證2使用於光阻上，不具進步性。

- 4、申請專利範圍第5—10項，為第1項之直接或間接附屬項，額外之特點為光阻組成物之一般添加物成分（參JP11109613、JP11258796、JP9006001），所屬技術領域中具通常知識者，自能結合引證1之富勒烯與JP11109613或JP11258796或JP9006001光阻組成之一般成分而輕易完成，不具進步性。

- 5、申請專利範圍第11項，引證1（參摘要、化學式3A、第2欄40—62行）揭示第11項之技術，不具新穎性。

- 二、如有補充、修正說明書或圖式者，依專利法施行細則第28條之規定，應備具補充、修正申請書一式2份，並檢送補充、修正部分劃線之說明書或圖式修正頁一式2份及補充、修正後無劃線之說明書或圖式替換頁一式3份；如補充、修正後致原說明書或圖式頁數不連續者，應檢附補充、修正後之全份說明書或圖式一式3份至局。

- 三、若希望來局當面示範或說明，請於申復說明書內註明「申請面詢」並繳交規費新台幣1千元正，本局認為有必要時，將另行通知面詢地點及時間。

- 四、檢送本案檢索報告1份。

經濟部智慧財產局

第 094104535 號專利申請案檢索報告

1. 申請日：94 年 2 月 16 日		
2. 優先權日：2004 年 2 月 19 日		
3. 本案國際專利分類號(IPC)：G03F7/004 (2006.01) , G03F7/038 (2006.01) G03F7/039 (2006.01)		
4. 檢索國際專利分類號(IPC)範圍： G03F7/004 (2006.01) , G03F7/038 (2006.01) , G03F7/039 (2006.01)		
5. 檢索使用資料庫名稱(關鍵詞)： TIPO 國內外專利資料庫, EPO, USPTO, JPO		
關聯性代碼	引用文獻資料與相關段落處	相關聯請求項
X	1. US 6117617 2000/09/12 摘要、第2欄第40~62行、化學式3A	1,2,11
Y		3~10
Y	2. JP 2000-344764A 2000/12/12 請求項2~7	1~11
Y	3. JP 11-109613A 1999/04/23 摘要	1~11
Y	4. JP 11-258796A 1999/09/24 摘要	1~11
Y	5. JP 9-006001A 1997/01/10 摘要	1~11
<p>關聯性代碼說明：</p> <p>X：單獨引用即足以否定發明新穎性或進步性之特別相關的文獻。</p> <p>Y：結合一或多篇其他文獻後足以否定發明進步性之特別相關的文獻。</p> <p>A：一般技術水準之參考文獻。</p> <p>D：說明書已記載之文獻。</p> <p>E：申請在前、公開／公告在後之專利文獻。</p> <p>O：公開使用、販賣或展覽陳列之文件。</p> <p>P：申請日與優先權日間公開之文獻。</p> <p>L：其他理由引用之文獻。</p>		

完成日：97 年 2 月 20 日